

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029115 A1

(51) 国際特許分類: C08F 290/06, C09J 175/14, 4/02

東京都中央区築地5丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012407

(22) 国際出願日: 2003年9月29日 (29.09.2003)

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号共同ビル Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) 優先権データ:
特願2002-285098 2002年9月30日 (30.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地5丁目6番10号 Tokyo (JP). 日本特殊コーティング株式会社 (JAPAN FINE COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地5丁目6番10号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 敦也 (TAKAHASHI, Atsuya) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地5丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 吉澤 純司 (YOSHIZAWA, Junji) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地5丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 右近 正克 (UKON, Masakatsu) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地5丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 小宮 全 (KOMIYA, Zen) [JP/JP]; 〒104-0045

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液状硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: A liquid curable resin composition which is excellent in adhesion to PET-PET, MS-PET, etc., is excellent in processability, heat resistance, and water resistance, and has high-speed curability. The liquid curable resin composition comprises the following ingredients (A) and (B): 30 to 70 wt.% urethane (meth)acrylate having a number-average molecular weight of 10,000 to 40,000 and 30 to 60 wt.% ethylenic monomer which gives a homopolymer having a glass transition temperature of 60°C or higher.

(57) 要約: PET-PET、MS-PET等に対する優れた接着性、優れた加工性、耐熱性、耐水性を有し、かつ高速硬化性を有する液状硬化性樹脂組成物の提供。 次の成分(A)及び(B): (A) 数平均分子量が10000~40000であるウレタン(メタ)アクリレート 30~70重量%、(B) ホモポリマーのガラス転移温度が60°C以上であるエチレン性不飽和モノマー 30~60重量%を含有する液状硬化性樹脂組成物。

WO 2004/029115 A1

明 細 書

液状硬化性樹脂組成物

技術分野

本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関し、詳細にはガラス、プラスチック基板、特にスチレン-メタクリル酸メチル共重合体（MS）やポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに対し優れた接着性を有し、かつ耐熱性、耐水性及び成形加工性に優れるため、各種建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野において粘・接着剤として有用な液状硬化性組成物に関する。

背景技術

一般に液状硬化性粘・接着剤は、包装材料、ラベル等の表示材料、電子部品、精密機器、建設材料等様々な分野において広く利用されている。近年では製造工程の高速化、生産性向上の目的で、従来の熱硬化タイプにかわり、紫外線、電子線で硬化する活性エネルギー線硬化タイプの液状硬化性粘・接着剤も広く利用されている。このように利用分野の拡大とその利用目的に対する要求の高性能化が進むにつれ、活性エネルギー線硬化タイプの液状硬化性粘・接着剤についても、高性能化要求が強くなっている。

例えば、PETフィルムのラミネート用接着剤においては高接着力に加えて高い耐熱性が要求されている。

このような液状硬化性粘・接着剤組成物に要求される物性等は次の如くである。

- (1) 常温で液状であって作業性が高いこと。
- (2) 硬化が速く生産性が良好であること。
- (3) 十分な強度、柔軟性を有すること。

- (4) 広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ないこと。
- (5) 耐熱性に優れていること。
- (6) 酸、アルカリなどの薬品に対する耐性が優れていること。
- (7) 耐水性が優れていること。
- (8) 耐光性が優れていること。
- (9) 耐油性が優れていること。
- (10) 基材に対して高い接着性が有ること（特にMS、PVC、PET、ポリカーボネート、ガラスに対し高い接着性を有すること）。

これに対し、(a) 数平均分子量の小さい(5000～15000)ウレタン(メタ)アクリレート、(b) アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド及びジイソプロピルアクリルアミドから選ばれる化合物及び(c) フェノキシポリエチレングリコール(PEG=1～5)アクリレートを含有する液状硬化性粘・接着剤組成物がPVCやPETに対して優れた接着性を有することが報告されている(特開平7-310067号公報)。

また、(A) ウレタン(メタ)アクリレート、(B) メルカプト基を有するシラン化合物、(C) 光重合開始剤、(D) アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマー及び(E) (メタ)アクリレート化合物を含有する光硬化性樹脂組成物が、光ファイバユニットのテンションメンバとして用いられる銅被覆された銅線に対する被覆層として有用であることが報告されている(特開2000-198824号公報)。

しかしながら、これらいずれの組成物も接着力が十分でなく、特にPET-PETだけでなく汎用のMS-PETに対する接着力は十分でなかった。また、耐熱性も十分ではなかった。

発明の開示

従って、本発明の目的はPET-PET、MS-PET等に対する優れた接着

性、優れた加工性、耐熱性、耐水性を有し、かつ高速硬化性を有する液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

かかる実状に鑑み本発明者らは鋭意研究を行った結果、数平均分子量が10000～40000のウレタン（メタ）アクリレートと、30～60重量%という多量のエチレン性不飽和モノマーを組み合わせた下記の組成物が上記条件を満たし、接着性、耐熱性、耐水性及び成形加工性に優れ、各種材料の粘・接着剤、特にMSやPETフィルム等のラミネート用接着剤として有用であることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、次の成分（A）及び（B）：

（A）数平均分子量が10000～40000であるウレタン（メタ）アクリレート 30～70重量%、

（B）ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上であるエチレン性不飽和モノマー 30～60重量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物を提供するものである。

発明の効果

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、優れた接着性を有し、耐熱性、耐水性に優れかつ成形加工性にも優れ、粘・接着剤用組成物として有用である。特にガラス、プラスチック基板、特にMS板やPETフィルムに対し優れた接着性を有するので塩ビシートにMS板やPETフィルムをラミネートするのに適しているが、それだけでなく各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる（A）成分は、数平均分子量が10000～40000のウレタン（メタ）アクリレート化合物である。（A）成分は、ポリオール化合

物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させることにより製造される。

具体的には、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をポリオール化合物の水酸基及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の水酸基とそれぞれ反応させることにより製造される。この方法としては、例えば次の４つの製法が挙げられる。

製法1：ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を一括に仕込んで反応させる方法。

製法2：ポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させる方法。

製法3：ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させ、次いでポリオール化合物を反応させる方法。

製法4：ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させ、次いでポリオール化合物を反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させる方法。

本発明の（Ａ）成分の原料となるポリオールとしては芳香族ポリエーテルポリオール、脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環族ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

このうち、芳香族ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールAのブチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール等が挙げられる。これらの芳香族ポリエーテルが

リオールは、市販品としては例えばユニオール、DA700、DA1000（以上日本油脂（株）製）等が挙げられる。

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、オキセタン、置換オキセタン、テトラヒドロピラン及びオキセバンから選ばれる少なくとも1種の化合物を開環（共）重合することにより得られるもの等を挙げることができる。これらの具体例としては、ポリエチレングリコール、1, 2-ポリプロピレングリコール、1, 3-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキサイドとプロピレンオキシドの共重合体ポリオール、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキサイドと1, 2-ブチレンオキシドの共重合体ポリオール等が挙げられる。

脂環族ポリエーテルポリオールとしては、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールAのブチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのブチレンオキサイド付加ジオール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール等が挙げられる。

これらの脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環族ポリエーテルポリオールの市販品としては例えばユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800（以上日本油脂（株）製）；PPTG4000、PPTG2000、PPTG1000、PTG2000、PT

G3000、PTG650、PTGL2000、PTGL1000（以上保土谷化学（株）製）；EXENOL4020、EXENOL3020、EXENOL2020、EXENOL1020（以上旭硝子（株）製）；PBG3000、PBG2000、PBG1000、Z3001（以上第一工業製薬（株）製）；ACCLAIM 2200、3201、4200、6300、8200（以上住化バイエルウレタン（株）製）；NPML-2002、3002、4002、8002（以上旭硝子（株）製）等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオール等を挙げることができる。市販品としてはクラポールP-2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000等（以上（株）クラレ製）が入手できる。

またポリカーボネートポリオールとしては、例えば1, 6-ヘキサンポリカーボネート等が挙げられ、市販品としてはDN-980、981、982、983（以上日本ポリウレタン（株）製）、PLACCEL-CD205、CD-983、CD220（以上ダイセル化学工業（株）製）、PC-8000（米国PPG社製）等が入手できる。

さらにポリカプロラクトンポリオールとしては、 ϵ -カプロラクトンと、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグ

リコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ブタンジオール等の2価のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられ、市販品としては、PLACCCCEL 205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上ダイセル化学工業（株）製）等が入手できる。

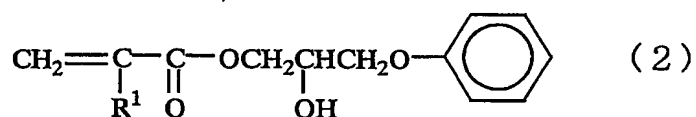
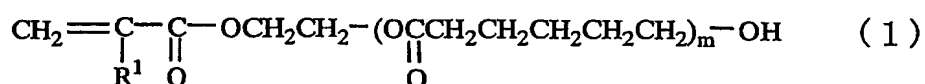
その他本発明に使用しうるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ポリ β -メチル- δ -バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ひまし油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサン末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ポリオール等が挙げられる。

前記のポリオール化合物のうち、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合ジオール、エチレンオキサイド/1, 2-ブチレンオキサイド共重合ジオール、プロピレンオキサイド/テトラヒドロフラン共重合ジオールがより好ましく、エチレンオキサイド/1, 2-ブチレンオキサイド共重合ジオールが特に好ましい。

使用されるポリオール化合物の好ましい数平均分子量は、500～12000であり、さらに好ましくは1500～9000であり、最も好ましくは3500～9000である。ポリオール化合物の数平均分子量が500未満であると硬化物の常温及び低温におけるヤング率が上昇し十分な接着性が得られずジッピングを引き起こす。一方、数平均分子量が12000を超えると組成物の粘度が上昇し、基材に組成物を被覆する際の塗工性が悪化するので好ましくない。

(A) 成分の原料の一つである水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタン

ジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルホスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、あるいは下記構造式（1）又は（2）



（式（1）、（2）中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1～15の数を示す。）

で表される（メタ）アクリレート等が挙げられる。さらにアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も挙げられる。これらの水酸基含有（メタ）アクリレート化合物のうち、特に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネ

ート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等ポリイソシアネート化合物が挙げられ、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が好ましい。これらポリイソシアネート化合物は単独でも2種以上を併用してもよい。

このようにして得られる本発明の(A)成分であるウレタン(メタ)アクリレート化合物の分子量は数平均分子量で10000~40000である。ウレタン(メタ)アクリレート化合物の数平均分子量が10000未満であると所望の接着力が得られない。ウレタン(メタ)アクリレート化合物の数平均分子量が40000を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎ、好ましくない。

本発明の成分(A)であるウレタン(メタ)アクリレート化合物は本発明の組成物中に30~70重量%、特に45~70重量%の範囲で配合するのが、組成物の塗工性、硬化させた後の粘・接着剤の接着特性、加工性、柔軟性、長期信頼性の点で好ましい。

本発明で使用される(B)成分は、ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上のエチレン性不飽和モノマーである。(B)成分の具体例としては、アクリロイルモルフオリン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジイソプロピルアクリルアミド、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル

(メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、3-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、2-アクリロイルシクロヘキシルコハク酸等を挙げることができる。これらの中でも、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。(B) 成分は、一種を用いても良いし、2 種以上を併用することもできる。

また、(B) 成分の中でもイソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレートは、本発明の硬化物の耐水性を向上させる利点を有する。また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムは本発明の組成物の硬化性を向上させる利点を有する。よって、これらの (B) 成分を適宜 2 種以上組み合わせて配合することにより、より好ましい物性を得ることができる。特に好ましい組み合わせは、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムから選ばれる 1 種又は 2 種以上と、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート及びジシクロペンタニルオキシエチルアクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせである。

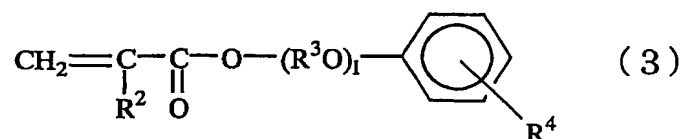
(B) 成分の市販品としてはACMO、DMAA (以上興人 (株) 製)、ニューフロンティア IBA (第一工業製薬 (株) 製) ; IBXA (大阪有機化学 (株) 製) ; FA511A、FA512A、FA513A (以上、日立化成 (株) 製) ; ライトエステルM、E、CH、TB、IB-X、IB-XA (以上共栄社化学 (株) 製) ; アロニックス M150、M156、TO1315、TO1316 (以上東亜合成 (株) 製) ; FA544A、512M、512MT、513M (以上日立化成 (株) 製) 等が挙げられる。

(B) 成分の組成物中の配合量は30～60重量%とすることが必要であり、特に40～60重量%が好ましい。(B) 成分の配合量が30重量%未満であると、所望の接着力が得られないことがあり、配合量が60重量%を超えると所望の接着力が得られないと共に耐水性が低下することがあり好ましくない。

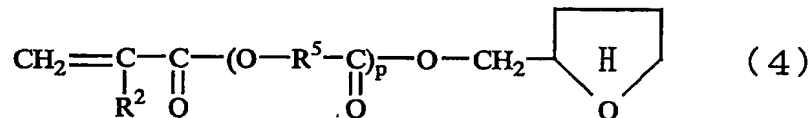
本発明においては上記必須成分(A)、(B)の他に必要により以下の様な単官能、多官能重合性モノマーも併用することができる。

単官能モノマーとしては、例えばベンジル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等のn-アルキル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート等のイソアルキル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロ

ピレングリコール（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、*t*-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレートその他、下記の式（3）、（4）で表される（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。



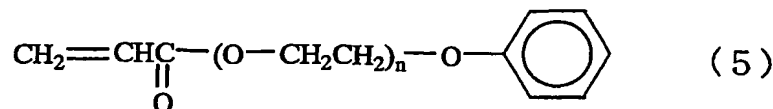
〔式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 l は0～12、好ましくは1～8である。〕



〔式中、 R^2 は前記のとおりであり、 R^5 は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 p は1～8、好ましくは1～4の数を示す。〕

これらの式（3）及び（4）で示される化合物のうち市販品としては、AIB、2-MTA、ビスコート#158、#3700（以上、大阪有機化学（株）製）、L-A、PO-A、P-200A、HOA-MS（以上、共栄社化学（株）製）、アロニックスM111、M113、M114、M117、M120（以上、東亜合成化学（株）製）、KAYARAD TC110S、R629、R644（以上、日本化薬（株）製）、SARTOMER 506（ソマール製）、等が挙げられる。

なお、単官能モノマーには、下記一般式（5）



(式中、nは1～5の整数を示す。)

で表されるアクリレート化合物を含まない方が望ましい。

また、多官能モノマー成分としては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。市販品としては、ユピマーUV、SA1002、SA2007（以上、三菱油化（株）製）、ビスコート#700（大阪有機化学（株）製）、KAYARAD R-604、DPCA-20、30、60、120、HX-620、D-310、330（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、215、315、325（以上、東亜合成化学工業（株）製）等が挙げられる。

これらの（A）、（B）成分以外の単官能、多官能重合性モノマーの配合量は、接着力等の観点から、好ましくは組成物中0～70重量%であり、さらに好ましくは0～40重量%である。

さらに、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、シラン化合物を含有させること

により、基材に対する接着性を向上させることができる。シラン化合物としては、特に限定されないが、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。シラン化合物は、本発明の組成物中、0.1～5重量%配合することが好ましい。

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、放射線で硬化させることができる。ここで、放射線とは、可視光、紫外線、電子線、X線等活性エネルギー線等をいう。紫外線で硬化させる場合には、紫外線感応型光重合開始剤を用いることが好ましい。紫外線感応型光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等が挙げられる。また、市販品としてはIRUGACURE184、651、500、907、CG1369、CG24-61（以上、チバガイギー（株）製）、LucirineLR8728（BASF（株））、Darocure1116、1173（以上、メルク（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）等を挙げることができる。

また、可視光で硬化させる場合にはカンファーキノン等の可視光増感型光重合開始剤を用いることが好ましい。

その他増感作用を有する添加剤を加えて光重合の感度を向上することもできる。その光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等があり、市販品としてはユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB（株）製）等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、組成物中に0.1～10重量%配合することが好ましい。

本発明の液状硬化性樹脂組成物は前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常100～20000cps/25℃、好ましくは200～10000cps/25℃である。

本発明の液状硬化性樹脂組成物は優れた接着性を有し、耐熱性、耐水性に優れ、かつ成形加工性にも優れることから、粘・接着剤用組成物として有用である。特にガラス、プラスチック基板、特にMS板やPETフィルムに対し優れた接着性を有するので塩ビシート等の基材にMS板やPETフィルムをラミネートするのに適しているが、それだけでなく各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」と記述してあるのは「重量部」を意味する。

ウレタンアクリレート合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート696g、数平均分子量4000のポリプロピレングリコール12,000g及び重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール3.1gを仕込んだ。これを15℃ま

で氷水浴で冷却し、これにジブチル錫ジラウレート 10.3 g を添加して反応を開始し、温度 30～40℃に保ちながら 2 時間反応させた。その後これにヒドロキシエチルアクリレート 232 g を添加し、温度を 50～60℃で 5 時間攪拌を継続した後、反応を終了させ数平均分子量が 12928 のウレタンアクリレート〔A1〕を得た。

ウレタンアクリレート合成例 2 及び比較合成例 1～3

前記合成例 1 の各成分量を変更した他は、合成例 1 と同様にして、それぞれウレタンアクリレートを調製した。各成分量を得られたウレタンアクリレートの分子量を、表 1 に示す。なお、表中の各成分量の単位は、g である。

表 1

		合成例 1	合成例 2	比較 合成例 1	比較 合成例 2	比較 合成例 3
トリレンジイソシアネート		696	1,218	348	348	522
ポリプロピレングリコール (分子量 4,000)		12,000	24,000	—	—	8,000
ポリプロピレングリコール (分子量 3,000)		—	—	3,000	—	—
ポリプロピレングリコール (分子量 2,000)		—	—	—	2,000	—
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール		3.1	6.1	0.86	0.62	2.1
ジブチル錫ジラウレート		10.3	20.4	2.86	2.06	7.0
ヒドロキシエチルアクリレート		232	232	232	232	232
ウレタンアクリレート	分子量	12928	25450	3580	2580	8754
	名称	A1	A2	R ¹	R ²	R ³

実施例 1～4、及び比較例 1～5

表 1 の配合処方にて上記ウレタンアクリレートオリゴマー、反応性希釈剤、重合

開始剤を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、攪拌温度50～60℃で攪拌し、実施例1～4のサンプル、比較例1～5のサンプルのそれぞれを調製した。

以上の様にして得た液状組成物を用いて、下記の様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表2に示す。

1. 試験片作成

254 μm 厚のアプリケーターバーを用いて100 μm 厚のPETフィルム又は3mm厚のMS板上に液状物を塗布した上に100 μm 厚の透明なPETフィルムを気泡が入らぬように貼り合わせた。これを1.0 J/cm²の透明フィルム側から紫外線を照射し硬化した。硬化後試験片を23℃、相対湿度50%で24時間状態調整し、接着力評価用試験片とした。

2. 接着力の測定

23℃又は100℃、相対湿度50%環境中で、引張試験機にて上記試験片の接着力をJISK6854に準拠し、引張速度50mm/分の条件下、PETフィルムどうしの接着力はTピール法で、PETフィルムとMS板の接着力は180度ピール法で各々測定した。

表2

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
(A) ウレタンアクリレートA1	50	—	50	50	—	50	—	—	50
(A) ウレタンアクリレートA2	—	50	—	—	—	—	—	—	—
ウレタンアクリレートR ¹	—	—	—	—	—	—	—	30	—
ウレタンアクリレートR ²	—	—	—	—	50	—	—	—	—
ウレタンアクリレートR ³	—	—	—	—	—	—	70	—	—
(B) アクリロイルモルフォリン(ACMO)	15	15	—	15	15	—	15	15	20
(B) N-ビニルカプロラクタム(V-CAP)	5	5	—	5	5	—	—	10	—
(B) イソボロニルアクリレート(IBXA)	25	25	50	25	25	—	15	25	—
ノニルフェノールEO変性($n=4$)アクリレート(M113)	5	5	—	5	5	25	—	—	30
フェノキシエチルアクリレート(PHE)	—	—	—	—	—	25	—	20	—
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Irg. 651)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Irganox 1035	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MERCA)	1	1	1	—	1	1	1	1	1
PET/PET Tピール密着力(N/m)	2000	2400	700	700	600	300	150	500	1000
23℃	120	80	170	90	5	30	10	20	80
100℃	5000	6000	4100	3600	2800	1500	300	2400	3000
MS/PET 180度ピール密着力(N/m)	350	210	400	210	7	100	30	50	170
23℃									
100℃									

表 2 から明らかなように本発明の成分 (A) 又は (B) を含まない比較例 1 ～ 4 は、接着力が十分でないのに対し、本発明組成物の接着力は強力であった。また、実施例 1 ～ 4 と比較例 1 ～ 4 の対比から、ウレタン (メタ) アクリレートの数平均分子量が 10000 未満の場合には接着力及び耐熱性が十分でないことがわかる。また、成分 (B) の配合量が 30 ～ 60 重量%である実施例 1、2、3 及び 4 は、その配合量が 20 重量%である比較例 5 に比べて MS/PET に対する接着力が特に優れていることがわかる。さらに、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有すると接着力及び耐熱性が向上することがわかる。

請求の範囲

1. 次の成分 (A) 及び (B) :

(A) 数平均分子量が10000～40000であるウレタン (メタ) アクリレート 30～70重量%、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上であるエチレン性不飽和モノマー 30～60重量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

2. さらに、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有する請求項1に記載の液状硬化性樹脂組成物。

3. (B) 成分のうち少なくとも1種が、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選ばれる化合物である請求項1又は2に記載の液状硬化性樹脂組成物。

4. 粘・接着剤用である請求項1～3のいずれか1項に記載の液状硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F290/06, C09J175/14, C09J4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-292323 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Full text (Family: none)	1-4
X	JP 7-286019 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	1-4
X	JP 7-310067 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 November, 1995 (28.11.95), Full text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2003 (17.12.03)Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-215707 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd., et al.), 08 September, 1988 (08.09.88), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 63-130608 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd., et al.), 02 June, 1988 (02.06.88), Claims (Family: none)	1-3
X Y	JP 6-171051 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Full text (Family: none)	1-3 4
X	JP 11-100419 A (JSR Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-4
X	JP 11-302342 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims (Family: none)	1-3
X	WO 00/9620 A (DSM N.V.), 24 February, 2000 (24.02.00), Whole document & JP 12-63446 A	1-4
X	JP 2000-86936 A (Hitachi Cable, Ltd., et al.), 28 March, 2000 (28.03.00), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 8-127630 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-3
A	JP 5-320284 A (Three Bond Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 3-199217 A (Desoto Inc., et al.), 30 August, 1991 (30.08.91), Full text (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-199216 A (Desoto Inc., et al.), 30 August, 1991 (30.08.91), Full text (Family: none)	1-3
A	EP 324081 A2 (GENERAL ELECTRIC CO.), 19 July, 1989 (19.07.89), Whole document & US 4929506 A1 & JP 2-3408 A & CA 1324925 A	1-3
E,A	JP 2003-327637 A (Koninklijke DSM N.V., et al.), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F290/06, C09J175/14, C09J4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08,
C09J 1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-292323 A (東洋紡績株式会社) 1995. 11. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 7-286019 A (東洋紡績株式会社) 1995. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 7-310067 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 11. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 63-215707 A (横浜ゴム株式会社 外1名)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1988. 09. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
X	JP 63-130608 A (横浜ゴム株式会社 外1名) 1988. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X Y	JP 6-171051 A (新王子製紙株式会社) 1994. 06. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-3 4
X	JP 11-100419 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 04. 13, 特許請求の範囲及び段落【0022】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 11-302342 A (関西ペイント株式会社) 1999. 11. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X	WO 00/9620 A (DSM N. V.) 2000. 02. 24, whole document & JP 12-63446 A	1-4
X	JP 2000-86936 A (日立電線株式会社 外1名) 2000. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 8-127630 A (住友化学工業株式会社) 1996. 05. 21, 特許請求の範囲及び段落【0007】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 5-320284 A (株式会社スリーボンド) 1993. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 3-199217 A (デソト、インコーポレーテッド 外 1名) 1991. 08. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 3-199216 A (デソト、インコーポレーテッド 外 1名) 1991. 08. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 324081 A2 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1989. 07. 19, whole document & US 4929506 A1 & JP 2-3408 A & CA 1324925 A	1-3
E, A	JP 2003-327637 A (コニクラック デーエスエ ム エヌ ヴィ 外1名) 2003. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-4